

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D	28 APR 1999
WIPO	PCT

#5

## Bescheinigung

Die Daimler-Benz Aktiengesellschaft in Stuttgart/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Brennstoffzellensystem"

am 25. Februar 1998 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Die Anmeldung ist auf die DaimlerChrysler AG in Stuttgart/Deutschland umgeschrieben worden.

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig das Symbol H 01 M 8/04 der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 9. Februar 1999

**Deutsches Patent- und Markenamt**

**Der Präsident**

Im Auftrag

*[Signature]*  
Jerofsky

Aktenzeichen: 198 07 876.5

M 23.02.99

Daimler-Benz-Aktiengesellschaft  
Stuttgart

EP/VP - MH  
13.02.1998

### Brennstoffzellensystem

---

Die Erfindung betrifft ein Brennstoffzellensystem mit einer Brennstoffzelle, die einen Anodenraum und einen Kathodenraum aufweist, die durch eine protonenleitende Membran voneinander getrennt sind.

Zur Zeit ist zur Verstromung von flüssigen Energieträgern in einem Brennstoffzellensystem mit Protonenaustauschermembran (PEM-Brennstoffzelle) weltweit schwerpunktmäßig die Reformierung von Methanol in einem Gaserzeugungssystem vorgesehen. Dabei wird ein Wasser/Methanol-Gemisch verdampft und in einem Reformier zu Wasserstoff, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid umgesetzt. Verdampfung und Reformierung sind hinsichtlich des energetischen Umsatzes sehr aufwendig. Dies hat Wirkungsgradverluste für das Gesamtsystem zur Folge. Darüber hinaus sind Gasaufbereitungsschritte zur Reinigung des Reformierungsgases notwendig. Das gereinigte Gas wird an dem PEM-Brennstoffzellensystem zugeführt. Des weiteren muß ein Kühler zur Kühlung des in dem Anodenkreislauf umlaufenden Kühlmittel/Brennstoff-Gemisches vorgesehen sein.

Ein weiteres Problem stellt der Wassereinsatz für die Reformierung dar. Das auf der Kathodenseite anfallende Produktwasser reicht zur Deckung des Wasserhaushaltes nicht aus. Hierdurch wird ein separater Wassertank notwendig.

Aus der US-PS 5 599 638 ist ein Brennstoffzellensystem bekannt, das einen aus mehreren miteinander verschalteten Brennstoffzellen bestehenden sogenannten Stack aufweist. Der Anodenraum des Stacks bildet Bestandteil eines Anodenkreislaufes, umfassend

M. 23. 12. 99

einen Wärmetauscher zum Kühlen des vom Anodenausgang abgeleiteten, Kohlendioxid enthaltenden Kühlmittel/Brennstoff-Gemisches, einen Zirkulationstank, in welchem das gekühlte Gemisch einem neu zugeleiteten Kühlmittel/Brennstoff-Gemisch zugesetzt wird, einem in den Zirkulationstank integrierten Gasabscheider zum Abtrennen von Kohlendioxid, und eine Pumpe zum Zuleiten des ~~Kühlmittel/Brennstoff-Gemisches aus dem Zirkulationstank in den~~ Anodenraum über eine entsprechende Zuleitung. Das Sauerstoff und Wasserdampf umfassende Kathodenabgas des bekannten Brennstoffzellensystems wird durch einen Wasserabscheider geleitet, wobei das abgeschiedene Wasser dem Anodenkreislauf zuzuführenden Kühlmittel/Brennstoff-Gemisch zugeleitet und ein Teil des verbleibenden Sauerstoffes in die Oxidationsmittelzufuhr für den Kathodenraum geleitet wird.

Ausgehend hiervon liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein im Aufbau vereinfachtes und kompaktes Brennstoffzellensystem mit protonenleitender Membran mit verbessertem Gesamtwirkungsgrad bereitzustellen.

Zur Lösung dieser Aufgabe wird erfindungsgemäß ein Brennstoffzellensystem mit den Merkmalen des Anspruchs 1 vorgeschlagen. Durch den erfindungsgemäßen Betrieb der Brennstoffzelle mit Wasserdurchbruch von dem Anodenraum in den Kathodenraum erfolgt in der Brennstoffzelle bei Aufnahme des Wassers durch die heiße Luft des Kathodenraums eine Verdampfungskühlung, die erfindungsgemäß zur Kühlung des Anodenkreislaufes genutzt wird. Durch diese Maßnahme kann der Kühler, der sonst im Anodenkreislauf vorgesehen sein muß, eingespart werden.

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen beschrieben.

Vorteilhafterweise wird die Brennstoffzelle in einem Gleichgewicht der Wärmebilanz betrieben, d.h. die Brennstoffzelle wird stationär bei einer Temperatur betrieben, die zum einen von den Eigenschaften der protonenleitenden Membran abhängt und zum an-

M 25.02.99

deren durch die Drehzahl der Flüssigkeitspumpe einstellbar ist. Je nach Lastpunkt beträgt die Temperatur des stationären Betriebs zwischen 90 und 110°C. Die Einstellung einer stationären Betriebstemperatur ist von entscheidender Bedeutung zur Wirkungsgradsteigerung der Brennstoffzelle bzw. des aus mehreren Brennstoffzellen gebildeten Stacks, da nunmehr ein isothermer ~~Betrieb des Stacks möglich ist, d.h. Temperaturdifferenzen über~~ die Stacklänge, wie sie bei bekannten Systemen in einer Größenordnung von ca. 10°C üblich sind, treten nicht mehr bzw. nur unwesentlich auf.

Die erfindungsgemäße Verdampfungskühlung in der Brennstoffzelle hat darüber hinaus den Vorteil, daß der Massenstrom der trockenen Luft auf das 1,5 bis 2-fache angehoben wird, womit eine Steigerung der Expanderleistung um den gleichen Faktor verbunden ist. Damit ist auch eine Energieeinsparung für die Luftversorgung im Vollastbetrieb verbunden.

Vorteilhafterweise ist ein Luftkühler hinter dem Expander vorgesehen, der in thermischer Kopplung mit dem Fahrzeugkühler steht und der zum Auskondensieren von Wasser zum Erreichen einer positiven Wasserbilanz im System dient.

Die Erfindung wird anhand eines Ausführungsbeispieles in der Zeichnung schematisch dargestellt und im folgenden unter Bezugnahme auf die Zeichnung näher erläutert.

Die einzige Figur zeigt in schematischer Darstellung den Prinzipaufbau eines erfindungsgemäßen Brennstoffzellensystems.

Das in der Figur dargestellte Brennstoffzellensystem umfaßt eine Brennstoffzelle 10, die aus einem Anodenraum 12 und einem Kathodenraum 14 besteht, die durch eine protonenleitende Membran 16 voneinander getrennt sind. Über eine Anodenzuleitung 18 wird dem Anodenraum 12 ein flüssiges Kühlmittel/Brennstoff-Gemisch zugeführt. Als Brennstoff kann hierbei jede elektrochemisch oxidierbare Substanz mit der allgemeinen Strukturformel

11.23.02.99

$H - [-CH_2O-]_n - Y$  mit  $1 \leq n \leq 5$  und  $Y=H$  oder  $Y=CH_3$  verwendet werden.

Das Brennstoffzellensystem des dargestellten Ausführungsbeispiels wird mit flüssigem Methanol als Brennstoff und Wasser als Kühlmittel betrieben. Obwohl im folgenden nur noch die Verwendung eines Wasser/Methanol-Gemisches beschrieben wird, soll der Schutzbereich dieser Anmeldung jedoch nicht auf dieses Ausführungsbeispiel beschränkt sein. Als Kühlmittel kommen insbesondere auch Flüssigkeiten oder ionische beziehungsweise nicht-ionische Zusätze zum Wasser mit guten Frostschutzeigenschaften in Frage. Bei den möglichen Brennstoffen handelt es sich beispielsweise um verzweigte Varianten obiger allgemeiner Formel, wie zum Beispiel Di- oder Trimethoxymethan.

In den Kathodenraum 14 wird über eine Kathodenzuleitung 20 ein sauerstoffhaltiges Gas geleitet. Gemäß dem dargestellten Ausführungsbeispiel wird hierzu Umgebungsluft verwendet. In der Brennstoffzelle 10 wird der Brennstoff an der Anode oxidiert, der Luftsauerstoff an der Kathode reduziert. Hierzu wird die protonenleitende Membran 16 auf den entsprechenden Oberflächen mit geeigneten Katalysatoren beschichtet. Von der Anodenseite können nun Protonen durch die protonenleitende Membran 16 wandern und sich an der Kathodenseite mit den Sauerstoffionen zu Wasser verbinden. Bei dieser elektrochemischen Reaktion entsteht zwischen den beiden Elektroden eine Spannung. Durch Parallel- bzw. Hintereinanderschaltung vieler solcher Zellen zu einem sogenannten Stack können Spannungen und Stromstärken erreicht werden, die zum Antrieb eines Fahrzeugs ausreichen.

Als Produkt entsteht am Anodenausgang ein mit Wasser und Methanol angereichertes Kohlendioxidgas. Dieses Flüssigkeits-/Gasgemisch wird über eine Anodenableitung 22 aus dem Anodenraum 12 abgeführt. Die Restsauerstoff und Wasserdampf enthaltende Kathodenabluft wird über eine Kathodenabgasleitung 24 abgeführt. Um einen guten Wirkungsgrad zu erhalten, wird die Umgebungsluft im Kathodenraum 14 mit Überdruck bereitgestellt. Hierzu ist in der Kathodenzuleitung 20 ein mit Hilfe eines Elektromotors 26 angetriebener Kompressor 28 mit nachgeordnetem

M. 2302.99  
5

Luftladekühler 29 angeordnet, der den gewünschten Luftmassenstrom ansaugt und auf das erforderliche Druckniveau verdichtet. Beim Betrieb mit Umgebungsluft wird außerdem vorzugsweise im Eintrittsbereich der Kathodenzuleitung 20 stromauf des Kompressors 28 ein Luftfilter 30 vorgesehen. Ein Teil der für die Komprimierung der Umgebungsluft benötigten Energie kann mit Hilfe ~~eines in der Kathodenabgasleitung 24 angeordneten Expanders 32~~ zurückgewonnen werden. Vorzugsweise sind der Kompressor 28, der Expander 32 und der Elektromotor 26 auf einer gemeinsamen Welle angeordnet. Die Regelung der Brennstoffzellenleistung erfolgt durch Steuerung oder Regelung der Kompressordrehzahl und damit des zur Verfügung stehenden Luftmassenstromes.

Auf der Anodenseite wird das Wasser/Methanol-Gemisch mit Hilfe einer Pumpe 34 bei einem vorgegebenen Druck zirkuliert, um an der Anode ständig ein Überangebot an Brennstoff zu gewährleisten. Das Verhältnis von Wasser zu Methanol in der Anodenzuleitung 18 wird mit Hilfe eines Sensors 36 eingestellt, der die Methanolkonzentration in der Anodenzuleitung 18 mißt. In Abhängigkeit von diesem Sensorsignal erfolgt dann eine Konzentrationsregelung für das Wasser/Methanol-Gemisch, wobei das flüssige Methanol aus einem Methanoltank 38 über eine Methanolzuführungsleitung 40 zugeführt und mit Hilfe einer nicht näher gezeigten Einspritzdüse 44 in die Anodenzuleitung 18 eingespritzt wird. Der Einspritzdruck wird durch eine in der Methanolzuführungsleitung 40 angeordnete Einspritzpumpe 42 erzeugt. Dem Anodenraum 12 wird somit ständig ein Wasser/Methanol-Gemisch mit konstanter Methanolkonzentration zugeführt.

Aus dem durch die Anodenableitung 22 abgeführten Flüssigkeits-/Gasgemisch muß nun das mit Methanol- und Wasserdampf angereicherte Kohlendioxid abgetrennt werden. Dazu wird das Flüssigkeits-/Gasgemisch über die Anodenableitung 22 einem Gasabscheider 52 zugeführt, in welchem das Kohlendioxid abgetrennt wird. Das in dem Gasabscheider 52 verbleibende Wasser/Methanol-Gemisch wird über eine Leitung 54 in die Anodenzuleitung 18 zurückgeführt.

M. 23. 02. 99

Das in dem Gasabscheider 52 abgetrennte feuchte Kohlendioxidgas wird in einem Kühler 56 auf eine möglichst niedrige Temperatur abgekühlt und in einem nachgeordneten Wasserabscheider 58 wird weiteres Methanol und Wasser auskondensiert. Das verbleibende trockene Kohlendioxid mit einem geringen Gehalt an Restmethanol ~~wird über eine Leitung 60 der Kathodenabgasleitung 24 zuge-~~  
führt, wo es mit der sauerstoffreichen Kathodenabluft vermischt wird. Um möglichst viel Wasser aus der Kathodenabluft abzutrennen, sind hinter dem Ausgang des Kathodenraums 14 ein erster Wasserabscheider 59 und stromab des Expanders 32 ein weiterer Wasserabscheider 61 vorgesehen. Der Expander 32 dient dabei als kompakte Kondensationsturbine, an deren Ausgang wiederum ein Teil des Wasserdampfes auskondensiert. Das in den Wasserabscheidern 59, 61 gesammelte Wasser wird anschließend über eine Rückspeiseleitung 64 mit integrierter Rückspeisepumpe 62 in einen Sammel- und Reinigungsbehälter 50 eines Nebenzweiges 48, 66 des Anodenkreislaufes zurückgeleitet. Bei dem Sammel- und Reinigungsbehälter 50 handelt es sich insbesondere um einen Ionentauscher.

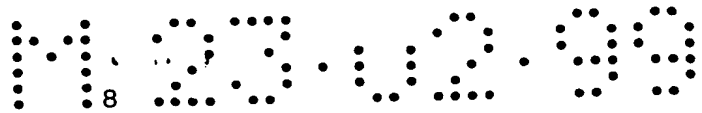
In dem Anodenkreislauf ist stromab des Anodenausgangs in der Anodenableitung 22 eine Abzweigungsleitung 48 vorgesehen, die zu dem Sammel- und Reinigungsbehälter 50 führt. Der Ausgang des Sammel- und Reinigungsbehälters 50 ist über eine Leitung 66 mit integriertem Ventil 68 stromauf des Gasabscheiders 52 wieder mit der Anodenableitung 22 verbunden. Der Sammel- und Reinigungsbehälter 50 dient zum Sammeln und Reinigen des von dem Anodenraum 12 kommenden Wasser/Methanol-Gemisches und des in dem Wasserabscheider 58 abgeschiedenen Wassers sowie des über die Rückspeiseleitung 64 in den Anodenkreislauf zurückgeleiteten kathodenseitig angefallenen Produktwassers. Das Ventil 68 dient zum einen zur Verhinderung eines Rückflusses aus der Anodenableitung 22 in die Leitung 66, zum anderen zur Erstellung des Anteils des Gemisches aus der Anodenableitung 22, der durch den Sammel- und Reinigungsbehälter geleitet werden soll.

Erfindungsgemäß wird die Brennstoffzelle 10 mit Wasserdurchbruch von dem Anodenraum 12 in den Kathodenraum 14 betrieben. Das auf diese Weise in den Kathodenraum 14 gelangende flüssige Wasser wird von der über die Kathodenzuleitung 20 in den Kathodenraum 14 eintretenden trockenen und heißen Luft teilweise als Dampf bis zur Sättigungsgrenze aufgenommen. Dadurch kommt es in ~~der Brennstoffzelle 10 zu einer Verdampfungserkühlung, die er-~~ findungsgemäß zur Kühlung des in dem Anodenkreislauf zirkulierenden Kühlmittel/Brennstoff-Gemisches genutzt wird. Auf diese Weise kann der sonst üblicherweise in der Anodenableitung 22 vorgesehene Kühler eingespart werden.

In der Brennstoffzelle 10 stellt sich aufgrund des Betriebs mit Wasserdurchbruch und dem Weglassen des sonst in dem Anodenkreislauf vorgesehenen Kühlers ein stationärer Betrieb bei einer Temperatur ein, die zum einen von den Eigenschaften der protonenleitenden Membran 16 abhängt und zum anderen durch die Drehzahl der Pumpe 34 eingestellt werden kann. Vorteilhafterweise beträgt die stationäre Betriebstemperatur zwischen 90 und 110°C, insbesondere 105°C. Dadurch kann die Brennstoffzelle bzw. ein aus mehreren Brennstoffzellen gebildeter Stack nahezu isotherm betrieben werden.

Die Verdampfungskühlung hat, wie vorstehend bereits erwähnt, darüber hinaus den Vorteil, den Massenstrom der trockenen Luft auf das 1,5 bis 2-fache anzuheben. Damit wird die Leistung des Expanders 32 um den gleichen Faktor gesteigert, womit eine Energieeinsparung für die Luftversorgung verbunden ist. Diese Einsparung beträgt ca. 8 kW im Vollastbetrieb. Ein stromab des Expanders 32 angeordneter Luftkühler 46 steht in thermischer Kopplung mit dem nicht näher dargestellten Fahrzeugkühler und hat die Aufgabe, das zum Erreichen einer positiven Wasserbilanz in dem beschriebenen System fehlende Wasser aus dem Abluftstrom auszukondensieren.





Daimler-Benz-Aktiengesellschaft  
Stuttgart

EP/VP - MH  
13.02.1998

---

Patentansprüche

---

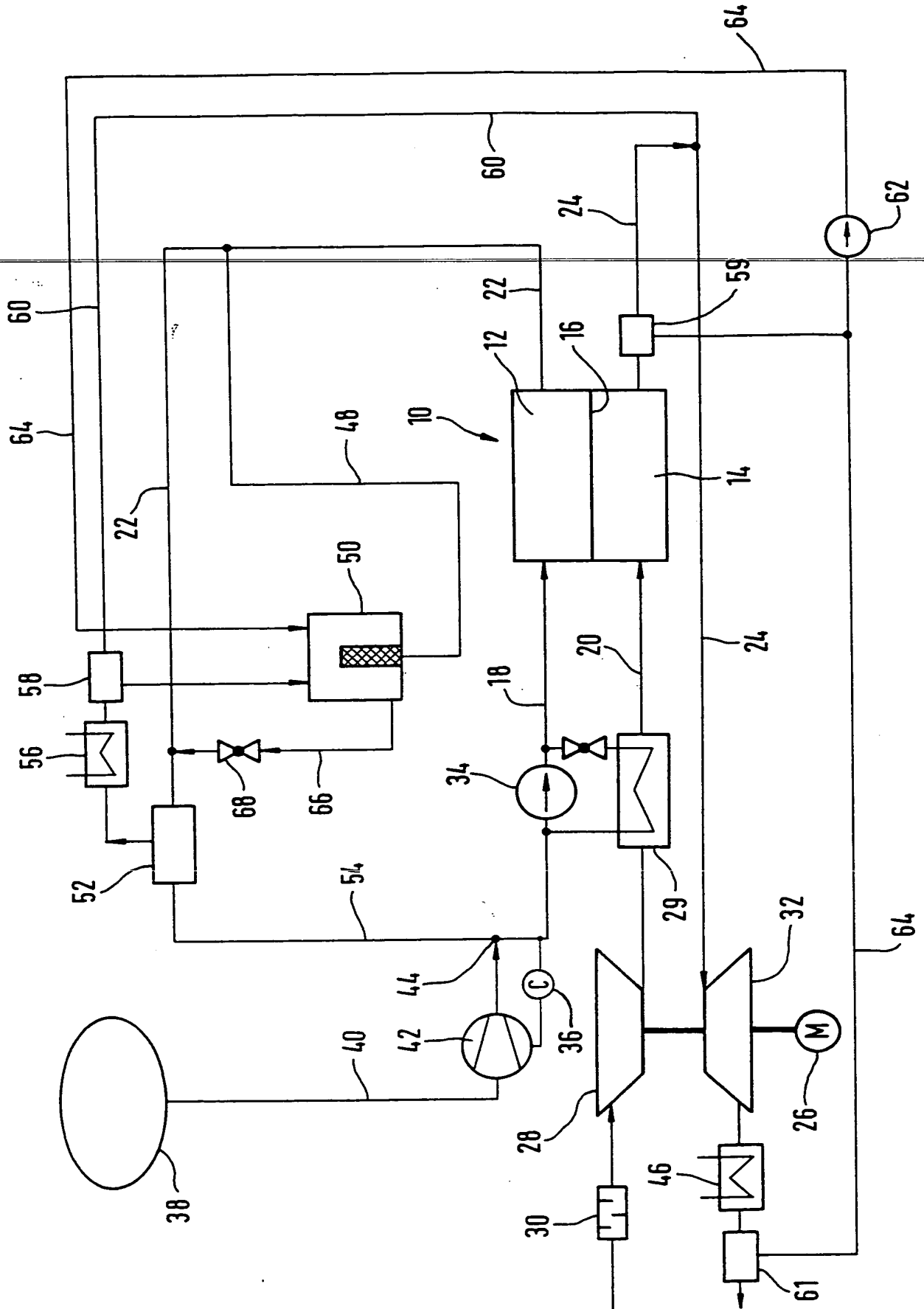
1. Brennstoffzellensystem mit mindestens einer Brennstoffzelle (10), die einen Anodenraum (12) und einen Kathodenraum (14) aufweist, die durch eine protonenleitende Membran (16) voneinander getrennt sind, mit einer Kathodenzuleitung (20) zur Zufuhr von sauerstoffhaltigem Gas zum Kathodenraum (14), einer Anodenzuleitung (18) zur Zufuhr eines flüssigen Kühlmittel/Brennstoff-Gemisches zum Anodenraum (12), wobei der Anodenraum (12) in einem einen Gasabscheider und eine Pumpe (34) umfassenden Anodenkreislauf angeordnet ist, dadurch gekennzeichnet, daß eine Kühlung des im Anodenkreislauf zirkulierenden Kühlmittel/Brennstoff-Gemisches durch die Brennstoffzelle (10) erfolgt, die auf einen Betrieb mit Wasserdurchbruch von dem Anodenraum (12) in den Kathodenraum (14) ausgelegt ist.
2. Brennstoffzellensystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anodenkreislauf einen Sammel- und Reinigungsbehälter (50) umfaßt.
3. Brennstoffzellensystem nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Sammel- und Reinigungsbehälter (50) in einem Nebenzweig (48, 66) der Anodenableitung vor dem Gasabscheider (52) angeordnet ist.
4. Brennstoffzellensystem nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Kathodenraum (14) in einem eine Kompressor/Expander-Einheit (28, 32) umfassenden Kathodenkreislauf angeordnet ist.

M. 25.00.99

5. Brennstoffzellensystem nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Kathodenkreislauf hinter dem Kompressor (28) ein Luftladekühler (29) und hinter dem Expander (32) ein Kühler (46) und mindestens ein Wasserabscheider (61) zur Wasserrückgewinnung vorgesehen ist.

~~6. Brennstoffzellensystem nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß eine Rückführung von zurückgewonnenem Wasser in den Anodenkreislauf über eine Rückspeiseleitung (64) vorgesehen ist.~~

7. Brennstoffzellensystem nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Rückführung von zurückgewonnenem Wasser in den Sammel- und Reinigungsbehälter (50) erfolgt.



Daimler-Benz-Aktiengesellschaft  
Stuttgart

EP/VP - MH  
13.02.1998

### Zusammenfassung

Brennstoffzellensystem mit mindestens einer Brennstoffzelle, die einen Anodenraum und einen Kathodenraum aufweist, die durch eine protonenleitende Membran voneinander getrennt sind, mit einer Kathodenzuleitung zur Zufuhr von sauerstoffhaltigem Gas zum Kathodenraum, einer Anodenzuleitung zur Zufuhr eines flüssigen Kühlmittel/Brennstoff-Gemisches zum Anodenraum, wobei der Anodenraum in einem einen Gasabscheider und eine Pumpe umfassenden Anodenkreislauf angeordnet ist und eine Kühlung des im Anodenkreislauf zirkulierenden Kühlmittel/Brennstoff-Gemisches durch die Brennstoffzelle erfolgt, die auf einen Betrieb mit Wasserdurchbruch von dem Anodenraum in den Kathodenraum ausgelegt ist. Durch die somit erzielte Verdampfungskühlung in der Brennstoffzelle erfolgt eine Kühlung des Kühlmittel/Brennstoff-Gemisches bei einer sich in der Brennstoffzelle in Abhängigkeit von den Membraneigenschaften und der Drehzahl der Pumpe einstellenden stationären Betriebstemperatur, so daß im Anodenkreislauf selbst kein zusätzlicher Kühler mehr notwendig ist.